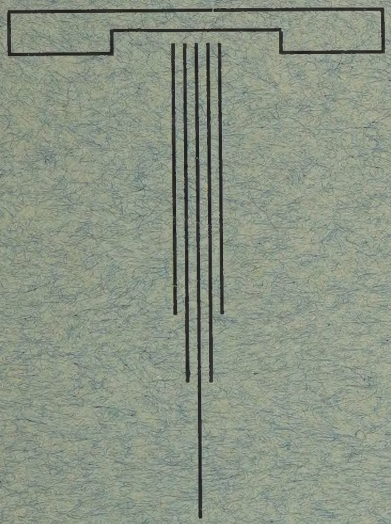
ALBERT ALTHEN

VERSUCHE ZUR HERSTELLUNG VON METALLISCHEM BERYLLIUM.



(29542)

VERSUCHE

ZUR

HERSTELLUNG VON METALLISCHEM BERYLLIUM.

VON DER

KGL. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN

ZUR ERLANGUNC DER WÜRDE EINES

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(DOKTOR-INGENIEURS)

GENEHMIGTE DISSERTATION.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VORGELEGT VOM

DIPLOM-INGENIEUR

ALBERT ALTHEN

AUS

FRANKFURT A. M.

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 1911.

Arnsberg.
Königl. Hofbuchdruckerei F. W. Becker.
1911.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0062

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Muthmann danke ich auch an dieser Stelle für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse. Grossen Dank schulde ich ferner Herrn Dr. Ludwig Weiss, auf dessen Anregung hin und unter dessen bereitwilliger Unterstützung die vorliegenden Untersuchungen ausgeführt wurden.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung: Seite

Geschichtliches 5

Analytisches 9

Experimentelles:

Darstellung von Kaliumberylliumfluorid 14

Reduktion von Kaliumberylliumfluorid mit Natrium 16

Schmelzversuche im elektrischen Ofen 21

Reduktion von Berylloxyd mit Aluminium 23

Reduktion mit Zink 24

Reduktion von Berylloxyd mit Magnesium 24

Elektrolyse von Kaliumberylliumfluorid 25

Elektrolyse von Natriumberylliumchlorid und Ammoniumberylliumchlorid 26

Elektrolyse von Berylloxyd in Kryolith 27

Schmelzversuche in der Hochspannungsflamme 29

Zusammenfassung 32

Einleitung.

Geschichtliches.

Beryllium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen seltenen Mineralien vor. Es bildet stark lichtbrechende Silikate und Doppelsilikate, welche als Edelsteine zum Teil sehr geschätzt sind. Das Orthosilikat ist der Phenakit $Be\ Si\ O_4$, welcher in reinem Zustand wasserhell ist. Das Hauptmineral, Beryll, ist ein Doppelsilikat von Aluminium und Beryllium, entsprechend der Formel $Al_2O_3 . 3\,SiO_2 + (BeO . SiO_2)$. Eine Modifikation davon ist der Smaragd, welcher, wahrscheinlich durch geringe Mengen Chrom, grün gefärbt ist. Im Leukophan ist Beryllium als Silikat neben Fluor und Kalium vorhanden. Als Chrysoberyll bezeichnet man das Aluminat $BeO . Al_2O_3$.

Es finden sich noch eine Reihe von Berylliumverbindungen in der Natur, so das Borat Hambergit, das Phosphat Beryllonit und Silikate wie Euklas und Gadolinit. Für die Gewinnung von Berylliumpräparaten kommen jedoch nur Chrysoberyll und besonders Beryll in Betracht, in ganz geringer Masse auch noch Leukophan, Melinophan und brasilianischer Phenakit. Diese Materialien werden auf Berylliumoxyd verarbeitet, von denen Chrysoberyll ca. 19%, Beryll 14, Melinophan 13 und Leukophan 10% enthält. Zur Gewinnung von Berylliumoxyd werden die Mineralien durch Schmelzen mit Kaliumkarbonat aufgeschlossen und die Schmelze mit Wasser, welches etwas Schwefelsäure enthält, aufgenommen, um die Kieselsäure abzuschneiden. Die Hauptmenge des Aluminiums wird durch Kristallisation als schwerlöslicher Kalialaun entfernt. Zu der heissen Mutterlauge, welche alles Beryllium enthält sowie den Rest von Aluminium und Eisen, wird Ammonkarbonat zugesetzt, wodurch Aluminium und Eisen ausfallen, während Beryllium in Lösung bleibt. Nach

dem Ansäuern wird Beryllium mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Das durch Glühen erhaltene Oxyd ist in reinem Zustand ein weisses erdiges Pulver, ähnlich dem Magnesiumoxyd, in Säuren um so schwerer löslich, je schärfer es geglüht wurde. In Alkalien ist es, ähnlich wie Aluminiumoxyd, leicht löslich unter Bildung von Beryllat. Das Berylliumoxyd ist das Ausgangsprodukt zur Gewinnung von Berylliumpräparaten. Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin im Smaragd entdeckt. Das Metall selber wurde 1828 von Wöhler[1]) und Bussy[2]) dargestellt.

Sie gewannen es, indem sie in einem Platintiegel Berylliumchlorid mit plattgedrückten Kaliumkugeln überschichteten und erwärmten. Die einmal eingeleitete Reaktion ging unter solcher Wärmeentwickelung vor sich, dass der Tiegel weissglühend wurde. Das so erhaltene Produkt war ein schwarzgraues Pulver.

Reynolds[3]) reduzierte das Berylliumchloryd mit Natrium im Platintiegel, erhitzte nicht ganz bis zum Schmelzen, entfernte nach der Reduktion die mit dem Platin in Berührung gekommenen Anteile und schmolz den Rest unter einer Kochsalzdecke im Kalktiegel zusammen. Er erhielt Beryllium unter erheblichen Verlusten als zusammenhängende Masse.

Debray[4]) erhielt Beryllium in Form von Blättchen und Kugeln. Er beschickte ein Glasrohr mit mehreren Schiffchen aus Aluminiumoxyd und Kalk, welche Berylliumchlorid und Natrium enthielten und liess den Dampf von Berylliumchlorid auf das geschmolzene Natrium wirken. Er fand schliesslich an Stelle des Natriums eine schwarze Masse von Kochsalz, welche Beryllium in Form grauschwarzer Blättchen und Kugeln enthielt.

Nilson und Peterson[5]) gelangten nach dem Verfahren von Debray nur zu pulverförmigen Metall, das zudem noch

---

[1]) Wöhler, Pogg. Ann. 13,577.
[2]) Bussy J., chim. med. 4,455.
[3]) Reynolds, Phil. Mag. 3,38; Ch. C. 1877. 210.
[4]) Debray, Ann. chim. phys. 44, 5; J. B. 1855, 356.
[5]) Nilson und Peterson: Berichte 11, 381.

stark durch Silicium verunreinigt war, da sie jedenfalls anstatt Schiffchen aus Tonerde solche aus Porzellan verwendet hatten. Sie erhielten es jedoch als ein Gewebe von Kristallen, als sie in einem Stahlcylinder von 30 mm Wandstärke, der mit einem Schraubendeckel verschliessbar war, geschmolzenes Berylliumchlorid mit Natrium überschichteten und auf Rotglut erhitzten. Allein dieses Produkt war kein reines Beryllium, sondern enthielt neben 87,09 % Be noch 9,84 % BeO, 2,08 % Fe und 0,99 % SiO_2.

Die bisher geschilderten Versuche, Beryllium zu gewinnen, gingen alle von dem Gedanken aus, das Berylliumchlorid mit Alkalimetall zu reduzieren. Sie gestalteten sich äusserst schwierig, weil das Berylliumchlorid nicht in einfacher Weise in grösseren Quantitäten herzustellen ist und durch die Feuchtigkeit der Luft in Oxychlorid und Oxyd zersetzt wird. Krüss und Morath[1]) arbeiteten ein Verfahren aus zur Gewinnung von Beryllium, welches auf der Reduktion von Kaliumberylliumfluorid mit Natrium beruht. Es hat den Vorteil, dass das Doppelfluorid leicht in grösseren Mengen zu gewinnen ist und verhältnismässig schwer von der Feuchtigkeit der Luft angegriffen wird. Ihre Versuche, das Oxyd mit Magnesium zu reduzieren, scheiterten daran, dass die Porzellantiegel, mit denen sie arbeiteten, angegriffen wurden und das Produkt sehr stark durch Silicium verunreinigt wurde.

Das Beryllium mit Hilfe des elektrischen Stromes abzuscheiden, versuchten schon Nilson und Peterson[2]). Sie fanden, dass Berylliumchlorid den Strom nicht leitet, und dass bei Elektrolyse einer konzentrierten salzsauren Lösung von Berylloxyd unter Anwendung einer Quecksilberelektrode kein Amalgam entsteht.

Warren[3]) stellte eine grosse Menge von Beryllium her, um daraus Schmuckgegenstände für den Emir von Afghanistan zu fertigen. Jedenfalls dürfte es sich dabei um Aluminium oder irgend eine Legierung gehandelt haben. Er elektrolysierte das Destillat,

---

[1]) Krüss und Morath: Ann. 260, 186 ff.
[2]) Nilson und Peterson: Berichte 11, 381, 906.
[3]) Warren, Chem. News 72, 310.

welches er durch Behandlung eines Gemisches von Oxyd mit Kohlenstoff im Bromstrom erhielt, bei einem Strom von 6 Ampere und 12 Volt, wobei sich das Metall leicht abschied. Lebeau[1]) nimmt an, dass das Bromid, welches Warren elektrolysierte, unrein war, da er fand, dass die geschmolzenen Halogensalze des Berylliums den elektrischen Strom nicht leiten.

Borchers[2]) berichtet das Metall erhalten zu haben durch Elektrolyse des Ammoniumberylliumbromids, es findet sich jedoch nirgends eine Beschreibung der Eigenschaften des von ihm erhaltenen Metalles.

Eingehend hat sich Lebeau mit der Herstellung des Berylliums beschäftigt. Er ging aus von der Elektrolyse der Doppelfluoride von Beryllium und Kalium, nämlich $BeFl_2$ KFl oder $BeFl_2$ 2KFl. Als Kathode benutzte er einen Nickeltiegel, als Anode einen Graphitstab und elektrolysierte bei 6—7 Ampere und 35—40 Volt.

Das auf diese Weise von ihm erhaltene Metall war ein Gemenge von Kristallen von unbestimmbarer Kristallform, welche reines Beryllium waren, frei von Nickel und Eisen. Bei der Reduktion[3]) von Berylliumoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen bei 950 Ampère und 40 Volt erhielt er kein Metall, sondern ein Karbid. Die Reduktion von Berylloxyd mit Kohle bei Gegenwart von Kupfer oder Kupferoxyd ergab Berylliumkupferlegierungen, jedoch gelang es ihm nicht, den Gehalt von Beryllium in den Legierungen über 5% zu erhöhen.

Weniger Interesse hat ein Patent von L. Liebmann[4]) vom 22. 9. 1896, der Beryllium durch Anreicherung von Beryllium in Legierungen erhalten will.

Der Vollständigkeit halber sei noch ein Patent[5]) von Kühne erwähnt, nach dem Metalle der Metalloide oder Legierungen aus Oxyden, welche nach dem aluminothermischen Verfahren von Goldschmidt nicht reduzierbar sind, gewonnen werden

---

[1]) Lebeau, Comptes rendus 1898, 744 ff.
[2]) Borchers Z. F., Elektroch. 1895.
[3]) Comptes rend. 1895, 125.
[4]) D. R. P. Nr.
[5]) Kühne Ch., C. 1907/1, 1474.

können, wenn der Mischung Chlorate oder Perchlorate zugesetzt werden.

Nach allen diesen Verfahren dürfte es bisher noch nicht gelungen sein, Berylliummetall, sei es in Pulverform, sei es in geschmolzenem Zustand in einigermassen grösseren Quantitäten einwandfrei herzustellen. Wenn Borchers[1]) schreibt, dass die Gewinnung reinen Berylliums leicht nach Analogie von Lithium zu bewerkstelligen sei, so ist dies als irrtümlich zu bezeichnen.

Da die Angaben über die Herstellung von elementarem Beryllium in vieler Hinsicht auseinandergehen, erschien es wünschenswert, die in der Literatur angegebenen Methoden zur Herstellung von Beryllium einer Nachprüfung zu unterziehen. Der Gegenstand war insofern von grösstem Interesse, als die Eigenschaften des elementaren Berylliums bis jetzt so gut wie unbekannt sind, und besonders in der letzten Zeit Untersuchungen über die Eigenschaften der Elemente ein ganz besonderes Interesse entgegengebracht wird.

Analytisches.

Bevor ich zum experimentellen Teil meiner Arbeit übergehe, muss ich auf die Untersuchungsmethoden des metallischen Berylliums und seiner Verbindungen näher eingehen. Bei den zu untersuchenden Produkten kam es in erster Linie auf die Trennung des Berylliums von Aluminium, Magnesium und Eisen an. Dabei bot die Trennung von Beryllium und Eisen sowie von Aluminium besondere Schwierigkeiten. Hierzu sind eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden, von denen die hauptsächlichsten hier erwähnt sein sollen.

Nach Classen[2]) trennt man Beryllium, Eisen und Aluminium, indem man den Ammoniakniederschlag der drei Metalle mit einem grossen Überschuss von einer Ammonkarbonatlösung 1 : 4, die etwas Schwefelammon enthält, kurze Zeit

[1]) Borchers Elektrometallurgie 1908, 63.

[2]) Classen Angew. Methode 1. 716.

auf dem Wasserbad erwärmt, filtriert und das Filtrat in einer Platinschale zur Trockene dampft. Der geglühte Niederschlag wird mit Natriumhydrosulfat geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, von etwa vorhandener Kieselsäure abfiltriert und im Filtrat Beryllium mit Ammoniak gefällt.

Eine andere Methode geben Parson[1]) und Barnes an. Sie verdünnen die Lösung, in welcher die drei Metalle als Chloride enthalten sein müssen, auf 100 ccm, neutralisieren mit Ammoniak und versetzen die kalte Lösung mit 10 g festem Natriumbikarbonat, erhitzen so schnell als möglich zum Sieden und halten die Lösung höchstens eine Minute im Kochen. Nach dem Erkalten wird abfiltriert, der Niederschlag in Salzsäure 1 : 1 gelöst und die Fällung wiederholt. Das auf dem Filter zurückbleibende Aluminium und Eisenhydroxyd wird in Salzsäure gelöst und in üblicher Weise getrennt. In den vereinigten Filtraten, welche alles Beryllium enthalten, wird nach Neutralisation mit konzentrierter Salzsäure Beryllium in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Ammonacetatlösung chlorfrei gewaschen.

Schleier[2]) empfiehlt Eisen und Beryllium mit Hilfe von α Nitroso-β Naphtol zu trennen. Zu diesem Zwecke wird die Lösung der Sulfate oder Chloride bis auf ein kleines Volumen verdampft, mit Ammoniak versetzt, bis eben ein Niederschlag entsteht, und derselbe vorsichtig in Salzsäure gelöst. Zu der kalten Lösung wird das gleiche Volumen 50 %iger Essigsäure und unter Umrühren eine Lösung von α Nitroso-β Naphtol in 50 %iger Essigsäure zugesetzt. Nach 4 Stunden wird der Eisenniederschlag abfiltriert. Im Filtrat wird die freie Essigsäure durch Erhitzen entfernt, verdünnt, Berylliumhydroxyd mit Ammoniak gefällt, der Überschuss von Ammoniak weggekocht, filtriert und der Niederschlag vor dem Gebläse geglüht.

Atkinson und Smith[3]) benutzen dieselbe Methode, sie fällen aus der verdünnten Lösung der Chloride und lassen 12 Stunden stehen.

[1]) Chem. Centr. 1907, 65—66.
[2]) Chem. Zeitung 1892. 420.
[3]) Journ. of the Am. Chim. Soc. 1898. 15.

Die Trennung des Berylliums von Aluminium kann nach Havens[1]) durch Salzsäure und Äther in derselben Weise durchgeführt werden, wie die Trennung von Aluminium und Eisen. Die wässrige Lösung der Chloride wird mit Salzsäuregas gesättigt, das gleiche Volumen Äther zugefügt und wiederum mit Salzsäuregas gesättigt. Zur Abkühlung während der Reaktion wird die Platinschale, in welcher die Fällung vorgenommen wird, in eine umgekehrte Glasglocke gehängt, durch deren Tubus zwei das Kühlwasser zu- und ableitende Glasrohre gehen. Die Umwandlung des gelöst gebliebenen Berylliumchlorids geschieht in der Weise, dass Äther und Salzsäure vorsichtig verjagt werden, anstatt Ammoniak Salpetersäure zugesetzt, eingedampft und vorsichtig geglüht wird.

Nach Penfield und Harper[2]) gelingt die Trennung von Aluminium und Beryllium durch Alkalien, wenn man die salzsaure Lösung der Oxyde zur Trockne dampft, den Rückstand in möglichst wenig Wasser auflöst, und von einer konzentrierten aus Natrium bereiteten Natronlauge nur so viel zufügt, dass der Niederschlag eben wieder gelöst wird. Verdünnt man dann auf 800 ccm und kocht eine Stunde lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so scheidet sich Berylliumhydroxyd als körniger, gut filtrierbarer Niederschlag ab. Im angesäuerten und konzentrierten Filtrat fällt Ammoniak die Thonerde.

Um Aluminium und Beryllium zu trennen, löst Rössler[3]) die Hydroxyde in Salzsäure, dampft ein, löst in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure. Diese Lösung bringt man mit so viel Kaliumsulfat, dass auf ein Teil Aluminiumoxyd 12 Teile des Salzes kommen, und so viel Wasser, dass das Salz beim Erhitzen sich lösen kann, in eine Einschmelzröhre und erhitzt eine halbe Stunde auf 180°. Nach Erkalten filtriert man das basische Aluminium-Kaliumsulfat ab, fällt im Filtrat mit Ammoniak, versetzt die salzsaure Lösung des Niederschlages mit so viel Citronensäure, dass die Fällung des Berylliums verhindert wird. Schliesslich fällt man Beryllium mit Ammonphosphat.

[1]) Z. F. anorg. Chem. 1898, 15.
[2]) Crokes Select Methods.
[3]) Classen, Ausgew. Meth. 1901, 714—715.

Die Analyse des pulverförmigen Berylliummetalles lässt sich in der Weise ausführen, dass man ein abgewogenes Quantum zuerst gelinde, dann scharf vor dem Gebläse glüht. Das Metall oxydiert sich vollständig, und die erhaltenen Werte sind genau genug, um einen Anhaltspunkt über die Reinheit des Metalles zu haben.

Will man jedoch ganz genaue Resultate über die Zusammensetzung des Metalles erhalten, so muss man zunächst das Berylliumhydroxyd, welches stets dem Metallpulver beigemengt ist, in Oxyd überführen. Meist ist die Menge des Hydroxydwassers so gering, dass sie für das Ergebnis der Analyse belanglos ist. Die Überführung des Hydroxydes in Oxyd geschieht durch Erhitzen desselben in Wasserstoffstrom auf Rotglut. Eine eventuelle Bildung von Berylliumwasserstoff bei dieser Temperatur ist nicht beobachtet worden, auch bestehen meines Wissens keine Literaturangaben hierüber. Das im Wasserstoffstrom geglühte Material wird alsdann zwei Stunden im Chlorstrom erhitzt, wobei das Berylliummetall als Chlorid wegdestilliert, während Oxyd zurückbleibt. Zur Bestimmung der anderen Verunreinigungen, die in der Regel nur aus etwas Eisen und Berylliumoxyd bestanden, wird eine Probe in Salzsäure gelöst und die Trennung des Berylliums von Eisen nach der oben angeführten Methode von Classen mit Ammonkarbonat 1 : 4 oder nach Parson und Barnes mit festem Bikarbonat durchgeführt. Beide Methoden geben bei genauer Innehaltung der einzelnen Vorschriften gute Resultate. Auch die Trennung von Aluminium, Eisen und Beryllium wurden nach ihnen ausgeführt.

Die Analysenergebnisse eines gereinigten Metalles seien an dieser Stelle angeführt.

Durch Glühen des Metallpulvers wurden folgende Zahlen ermittelt:

	I.	II.
Angewendet . . .	0,2033 g Be	0,2273 g Be
Gewicht n. d. Glühen	0,5439 g BeO	0,6068 g BeO
Zunahme	0,3406 g	0,3795 g
Berechnet für obiges Gewicht	0,3587 g	0,4014 g
Gehalt an Metall . .	94,95 %	94,54 %

Dabei wurde das im Metall enthaltene Eisen infolge seiner geringen Menge als Berylliummetall mitberechnet.

In der nachfolgenden Zahlentabelle sind die Zahlenwerte zu ersehen, welche bei der genaueren Analyse des Metallpulvers erhalten wurden.

Nach Classen:

Angewendet	0,1687 g		
i. Destillat BeO bestimmt .	0,4384 g BeO	=	94,41 % Be
i. Destillat Fe_2O_3 „ . .	0,0010 g Fe_2O_3	=	0,42 % Fe
Rückstand	0,0082 g	=	4,88 % BeO
			99,71 %

Nach Parson und Barnes:

Angewendet	0,2145 g		
i. Destillat BeO bestimmt .	0,5615 g BeO	=	94,65 % Be
i. Destillat Fe_2O_3 „ . .	0,0007 g Fe_2O_3	=	0,23 % Fe
Rückstand	0,0101 g	=	4,81 % BeO
			99,69 %

Der Feuchtigkeitsgehalt ist bei den vorstehenden Analysen nicht in Betracht gezogen. Das Eisen wurde als Metall berechnet, denn in dem Rückstand des im Chlorstrom geglühten Pulvers konnte es nur in Spuren nachgewiesen werden. Es musste also in dem Metallpulver schon als Metall vorhanden sein.

Experimentelles.

Darstellung von Kaliumberylliumfluorid.

Die Darstellung von Kaliumberylliumfluorid geschah nach der von Krüss und Morath[1]) angegebenen Methode, nach welcher mit einigen kleinen Abänderungen gearbeitet wurde. Es wurde zunächst ein Berylliumoxyd verarbeitet, welches von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Rössler, Frankfurt a./M., zur Verfügung gestellt war. Dasselbe war im elektrischen Ofen geschmolzen worden und enthielt beträchtliche Mengen Eisenoxyd und Kieselsäure, sowie geringere Mengen Phosphorsäure, Kalk und Magnesia. Dieses Oxyd wurde bis zur Staubfeinheit gemahlen und mit konzentrierter Salzsäure mehrere Tage in der Wärme digeriert unter Ersatz der verdampfenden Säure. Die salzsaure Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene Kieselsäure abfiltriert. Durch mehrmaliges Wiederholen gelang es, fast alle Kieselsäure bis auf eine ganz geringe Menge zu entfernen. Aus der verdünnten salzsauren Lösung wurde Berylliumhydroxyd in der Siedehitze mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser ausgewaschen, nach 24stündigem Stehen abfiltriert und direkt zur Gewinnung des Doppelfluorides benutzt. Zu diesem Zwecke wurde er in einer Schale aus Hartblei von ca. 5 Lit. Inhalt in Flusssäure (40 % pro analysi von Kahlbaum) gelöst. Entsprechend der Gleichung

$$Be(OH)_2 + 4\,HFl + K_2CO_3 = BeFl_2\,2KFl + CO_2 + 2H_2O$$

wurde Flusssäure im Überschuss verwendet, der dann durch Pottasche neutralisiert wurde. Beim Auflösen des Berylliumhydroxydes machte sich eine starke Erwärmung bemerkbar,

[1]) Annal. 260, 168.

so dass an Stelle der 40%igen Säure in der Folge 20%ige verwendet wurde. Anfangs wurde mit fester Pottasche neutralisiert, es erwies sich jedoch als vorteilhafter, die Pottasche zuerst aufzulösen und die Lösung zuzugiessen. Das Kaliumberylliumfluorid beginnt sich sofort auszuscheiden als feinkrystallinischer seidenglänzender Niederschlag. Er wurde durch einen Bleitrichter abfiltriert und in einer ca. 10 Lit. fassenden Hartbleischale mehrmals unter Zusatz von etwas Flusssäure umkrystallisiert. Nach fünfmaliger Umkrystallisierung konnte Eisen nur noch in Spuren nachgewiesen werden. Krüss und Morath[1]) erhielten das Salz schon nach zweimaligem Umkrystallisieren absolut eisenfrei. Dagegen konnten schon nach dem ersten Umkrystallisieren weder Kieselsäure noch Phosphorsäure noch Kalk nachgewiesen werden. Die Mutterlaugen wurden vereinigt und daraus durch wiederholte Krystallisation weiteres Doppelfluorid gewonnen, welches jedoch nicht den schönen Seidenglanz hatte und Eisen in etwas grösserer Menge enthielt als das erste Produkt. In allen Krystallisationen wurde auf Blei untersucht. Es konnte jedoch nirgends nachgewiesen werden, ein Beweis dafür, dass sich Hartbleigefässe sehr gut eignen zum Arbeiten mit Flusssäure anstatt Platingefässe. Der grösste Teil des Kaliumberylliumfluorides wurde in einer Platinschale zusammengeschmolzen und in Glasgefässen aufgehoben. Eine Probe von ungeschmolzenem Salz zeigte selbst nach 6 wöchentlichem Liegen an der Luft keine äusserlich erkennbare Veränderung, während eine Probe des geschmolzenen Salzes unter sonst gleichen Bedingungen schon nach 8 Tagen fast vollständig zu einer gummiartigen Masse zerflossen war. Die Analyse von Kaliumberylliumfluorid wurde in der von Krüss und Morath (l. c.) angegebenen Weise ausgeführt. Das Fluor wurde durch Erhitzen des Doppelsalzes mit Schwefelsäure in einer Platinschale vertrieben, Beryllium wurde mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und Kalium nach Verjagen der Ammoniaksalze als Sulfat bestimmt Die Analysenergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben:

---

[1]) Krüss und Morath. Annalen 260, 168.

	I.		II.	
Angewendet	0,8573 g		0,6854 g	
Erhalten				
Kaliumsulfat	0,9009 g	= 47,72 % K	0,7315 g	= 47,78 % K
Berylloxyd .	0,1299 g	= 5,49 % Be	0,0934 g	= 5,52 % Bi
Fluor . .		46,79 %		46,70 %
		100,00 %		100,00 %

berechnet:

47,87 % Ko
5,56 % Be
46,57 %
100,00 %

Nachdem das von der Gold- und Silber-Scheideanstalt zur Verfügung gestellte Berylloxyd aufgebraucht war, wurde reine Beryllerde von Künheim-Berlin verwendet. Das daraus gewonnene Doppelfluorid unterschied sich in seinen Eigenschaften nicht von dem ersteren.

Reduktion von Kaliumberylliumfluorid mit Natrium.

Um aus dem Kaliumberylliumfluorid Beryllium zu erhalten, wurde dasselbe mit Natrium reduziert nach der Gleichung

$$K_2 Be F_4 + 2 Na = Be + 2 Na Fl + 2 KFl.$$

Die Reduktion wurde zunächst in kleinen Cylindern aus Eisenblech von 7 cm Höhe, 3 cm Durchmesser und 0,5 mm Wandstärke vorgenommen. Das zur Verwendung kommende Natrium wurde zuvor umgeschmolzen. In einem eisernen Löffel wurden Natriumstücke zum Schmelzen gebracht und dann in Öl getränkte Papphülsen gegossen, deren Durchmesser dem der angewandten Reduktionsgefässe entsprach. Das umgeschmolzene Natrium wurde unter Petroleum aufbewahrt und vor dem Gebrauch mit einem äthergetränkten Tuch so lange abgerieben, bis es ein quecksilberähnliches Aussehen erhielt.

Bei den ersten Reduktionen wurde abwechselnd eine Schicht wasserfreies Chlorkalium, Doppelfluorid, Natrium, dann

wieder Chlorkalium übereinander geschichtet und der Inhalt der Patrone unter einer Presse fest zusammengepresst. In der Regel wurden in eine Patrone 41 g Kaliumberylliumfluorid und 11,5 g Natrium eingefüllt. Der Zusatz von Chlorkalium zwischen dem Doppelfluorid und dem Natrium sollte nach Krüss und Morath (l. c.) den Zweck haben, ein etwaiges durch die infolge des Zusammenpressens verursachte Reibungswärme vorzeitig eingeführtes Eintreten der Reaktion zu verhindern. Diese Massregel erwies sich jedoch als vollständig überflüssig, da die Temperaturerhöhung beim Zusammenpressen niemals so hoch steigt, um die Reaktion einleiten zu können. Die Patrone wurde in der Regel zur Hälfte gefüllt und der Inhalt mit einer starken Schicht Chlorkalium überdeckt. Zur vollständigen Fernhaltung von Luft wurde durch einen eisernen durchbohrten Deckel ein lebhafter Wasserstoffstrom übergeleitet. In der Annahme, dass, ähnlich wie bei der Reduktion von Kaliumtitanfluorid[1]) und Kaliumzirkonfluorid[2]), die einmal eingeleitete Reaktion sich von selbst durch die ganze Masse fortpflanzen würde, wurde der Boden der Patrone zunächst bis zur schwachen Rotglut mit einer Bunsenflamme erhitzt. Nach Entfernung der Flamme erkaltete der erhitzte Teil wieder, ohne dass eine Fortpflanzung der Reaktion zu bemerken war. Auch bei Anwendung eines Gebläses war nichts zu beobachten. Nun wurde der ganze Inhalt der Patrone langsam auf Rotglut erhitzt, und jetzt erst konnte man durch die glühenden Wandungen den Fortgang der Reaktion beobachten. Nach 10 Minuten langem Erhitzen wurde im Wasserstoffstrom erkalten lassen. Es zeigte sich, dass ein grosser Teil des Doppelsalzes unzersetzt und eine beträchtliche Menge Natrium noch vorhanden war. Nach 20 Minuten langem Erhitzen konnte mit freiem Auge kein metallisches Natrium mehr gesehen werden. Da dasselbe in reichlichen Mengen verdampfte, konnte die Reaktion nicht vollständig sein. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt der Patrone in ein grosses Gefäss mit Wasser gegeben und ausgelaugt. Das rückständige dunkelgraue Pulver

[1]) Kaiser, Dissertation München 1909.
[2]) Neumann, „ „ 1909.

wurde so lange mit Wasser ausgekocht, bis weder Alkali noch Chlor nachweisbar war.

Durch Glühen wurden gefunden: 86,34 % Metall. Die genaue Analyse ergab:

Beryllium	85,83 %
Eisen	0,42 „
Berylloxyd und Doppelfluorid	13,75 „

Sehr störend wirkte beim Ausziehen mit Wasser die durch das unverbrauchte Natrium gebildete Natronlauge. Dieselbe löst einmal einen Teil des gebildeten Metalles wieder zu Natriumberyllat, dann fällt sie aus dem unzersetzten gelösten Doppelfluorid Berylliumhydroxyd aus. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wurde dem Wasser etwas Salpetersäure zugesetzt, so dass die Flüssigkeit immer ganz schwach sauer war. Jedoch wurde auch hierdurch die Bildung von Hydroxyd keineswegs vollständig vermieden, ausserdem ging ein Teil des entstandenen Metalles in Lösung. Das so erhaltene Produkt bestand aus:

	I.	II.
Beryllium	88,39	88,53 %
Eisen	1,24	1,07 „
Berylloxyd und Fluorid . .	10,37	10,40 „

Um eine vollständige Umsetzung und bessere Ausbeute zu erhalten, wurde ein Überschuss von Natrium verwendet und zwar auf 41 g Berylliumdoppelfluorid 20 g Natrium und so lange vor dem Gebläse erhitzt, bis kein Natrium mehr verdampfte. Der Inhalt des Cylinders wurde herausgenommen und in obiger Weise behandelt. Etwa noch vorhandenes Natrium befand sich im obersten Drittel der Schmelze, der mittlere Teil bestand zum grössten Teil aus Chlorkalium und Fluornatrium, die Hauptmenge des Berylliums war im unteren Teil enthalten. Die Wandungen des Tiegels waren stets angegriffen. Das so erhaltene Produkt unterschied sich von dem ersten nicht wesentlich, die Farbe war etwas dunkler und der Gehalt an Berylliumoxyd etwas geringer. Dagegen enthielt es Eisen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	I.		II.
Beryllium	91,32 %		91,50 %
Eisen	0,89 „		0,81 „
Berylloxyd und Fluorid .	7,79 „	(Differenz)	7,69 „
	100,00 %		100,00 %

Da nach dieser Art immer nur geringe Mengen Metallpulver erhalten werden konnten, wurde die Gewinnung desselben in grösserem Massstabe versucht. Die Schmelzen wurden ausgeführt in Stahltiegeln von 15 mm Wandstärke, 3 cm lichter Weite und 10 cm Höhe. Der Verschluss wurde durch einen aufschraubbaren Stahldeckel gebildet. In diese Tiegel wurden 163 g Kaliumberylliumfluorid und 43 g Natrium abwechselnd eingefüllt und fest zusammengepresst. Oben wurde eine Schicht Chlorkalium darüber geschichtet und der Deckel luftdicht aufgeschraubt. Darauf wurde der Tiegel in einem Windofen 30 Minuten auf Dunkelrotglut erhitzt. Gegen das Ende des Erhitzens zu verdampfte regelmässig ein Teil des Natriums durch das Gewinde. Dieser Übelstand konnte trotz sorgfältigen Abdichtens mit Asbest nicht beseitigt werden. Nach dem Erkalten zeigte sich, obwohl stets mit genau äquivalenten Mengen gearbeitet wurde, am oberen Teil der Schmelze unverändertes Natrium. Ebenso war die obere Tiegelwandung und die innere Deckelfläche mit einem dünnen Metallspiegel überzogen, welcher sich an der Luft sofort unter Entzündung oxydierte. Die obere Schicht der Schmelze war wieder Chlorkalium und Fluornatrium und enthielt den grössten Teil des unzersetzten Doppelfluorides. Ferner hatte dieser Teil immer eine mehr oder minder blaue Farbe, welche auf die Bildung von Natriumsuboxyd zurückgeführt wurde. Der grösste Teil des Berylliums sass am Boden des Tiegels. Der Tiegelinhalt wurde herausgemeisselt und in der angegebenen Weise ausgelaugt. Um das Verdampfen des Natriums zu vermeiden, wurde ein Tiegel verwendet, dessen Deckel durch besondere Schrauben aufgeschraubt wurde. Die Abdichtung geschah mit Asbest. Es wurde versucht durch längeres Erhitzen eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Nach einstündigem Erhitzen, wobei die Temperatur

schliesslich kurze Zeit auf Hellrotglut gesteigert wurde, wurde eine annähernd quantitative Umsetzung erreicht. Das auf diese Weise erhaltene Beryllium enthielt Oxyd und kleine Mengen Doppelfluorid, ferner stets Eisen, das aus den Tiegelwandungen herrührte. Die Zusammensetzung des Produktes ist aus folgenden Zahlen ersichtlich:

	I.	II.
Berylliummetall	90,33 %	90,21 %
Eisen	1,07 „	0,87 „
Oxyd und Doppelfluorid . .	8,60 „	8,92 „

Vernachlässigt wurde bei allen bisherigen Analysen die in dem Metallpulver vorhandene Menge Hydroxyd durch Bestimmung des beim Glühen im Wasserstoffstrom sich verflüchtigenden Wassers.

Zur Beseitigung des unzersetzten Doppelfluorides wurde das unreine Beryllium mit überschüssigem Natrium einer nochmaligen Reduktion unterworfen. Nach Beendigung derselben wurde das überschüssige Natrium mit absolutem Alkohol entfernt. Nachdem alles Natrium beseitigt war, wurde der Rückstand abfiltriert und mit ganz schwach salpetersaurem Wasser behandelt. Dadurch wurde ein Teil des Hydroxydes, dessen Bildung auch bei Behandlung mit Alkohol niemals vermieden werden kann, sowie ein Teil des Eisens beseitigt. Danach wurde wieder mit Alkohol und schliesslich mit Äther ausgewaschen.

Das so erhaltene Produkt war ein schwarzes schwach glänzendes loses Pulver. Es entzündete sich beim Erhitzen an der Luft und verbrannte mit intensiver Lichterscheinung, ähnlich wie Magnesium, zu weissem Oxyd. Von konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure wird es schon in der Kälte, von diesen verdünnten Säuren in der Wärme gelöst. Verdünnte wie konzentrierte Salpetersäure lösen es erst nach längerem Erhitzen. Konzentrierte Natronlauge und Kalilauge lösen es in der Kälte unter Bildung von Beryllat. Wenn man eine Probe dieses Berylliummetalles im Wasserstrom, aus dem aller Sauerstoff entfernt ist, erhitzt, so tritt eine, wenn auch nur

ganz geringe Gewichtsabnahme ein und am Ende des Rohres, in welchem diese Erhitzung stattfand, kondensiert sich eine ganz geringe Menge Wasser. Dieselbe rührt aus dem Hydroxyd her, welches dem auf obige Weise gewonnenen Beryllium stets in Spuren beigemengt ist. Wie bereits im analytischen Teil erwähnt, gelang es, ein ziemlich reines Metallpulver herzustellen. Mit Ausnahme des von Nilson und Peterson (siehe Einleitung) hergestellten Metalles konnten keine analytischen Daten über die Reinheit des von anderen Verfassern gewonnenen Berylliums gefunden werden.

Um einen Aufschluss darüber zu erhalten, ob das pulverförmige Metall sich beim Erhitzen mit einem anderen Metall legierte, wurde es mit reinem pulverförmigen Silber gemischt und in einem Magnesiumschiffchen im Widerstandsofen im Wasserstrom erhitzt auf 1050°. Nach dem Erkalten fand sich ein silberglänzender Regulus vor von weisser Farbe, die einen schwachen Stich ins gelbliche hatte. Die Analyse ergab 99,8% Silber, ferner wurden geringe Mengen Eisen nachgewiesen, Beryllium war nicht vorhanden. Dass eine Legierung nicht eintrat, ist vielleicht auf den Gehalt des Berylliums an Oxyd zurückzuführen, welches ein Auflösen des Berylliums in dem geschmolzenen Silber verhindert, möglicherweise legiert das Beryllium sich nicht mit Silber.

Schmelzversuche im elektrischen Ofen.

Nachdem eine hinreichende Menge des pulverförmigen Berylliummetalls (ca. 50 g) hergestellt und im sauerstoffreien Wasserstoffstrom geglüht war, wurde versucht, dasselbe zu schmelzen. Als Schmelzofen diente der von Neumann[1]) und Stimmelmayr[2]) eingehend beschriebene Apparat von L. Weiss. Selbstverständlich mussten die Versuche in einer indifferenten Atmosphäre ausgeführt werden, wozu in diesem Fall der Wasserstoff diente.

[1]) Neumann, Dissertation München 1909.
[2]) Stimmelmayr, Dissertation München 1909.

Das äusserst fein pulverisierte Metall wurde in Stiftform gebracht und einem Druck von 60—70 t pro qcm ausgesetzt. Die Form bestand aus Stahl und konnte in ihre einzelnen Teile auseinander genommen werden. Der Druck wurde mit einer hydraulischen Presse erzeugt, deren Benutzung von Herrn Professor Föppl in liebenswürdigster Weise gestattet wurde. Während nun das Wolfram, Zirkon, Uran, Molybdän ziemlich harte, haltbare Stifte lieferten, war dies beim Beryllium nicht der Fall. Die Stifte zersprangen oft schon beim Herausnehmen aus der Form oder bröckelten ab. Roh ausgeführte Leitfähigkeitsbestimmungen führten zu dem Resultat, dass das Material den elektrischen Strom äusserst schlecht leitete. Genauere Widerstandsmessungen konnten wegen der geringen Härte der Stifte nicht ausgeführt werden. Nun wurde versucht, die Stifte in einen kleinen Vakumofen durch Einspannen zwischen zwei Elektroden allmählich zum Glühen und dadurch zum Erhärten zu bringen. Allein die Stifte zerrissen jedesmal beim Einschalten des Stromes. Schliesslich wurden dieselben im Wasserstoffstrom langsam auf Dunkelrotglut erhitzt. Dadurch wurde wenigstens so viel erreicht, dass die Stifte etwas härter wurden und beim Einspannen in die Elektroden des elektrischen Ofens nicht absprangen. Die Stifte wurden einander bis $^1/_2$ cm genähert und unter Evakuieren des Ofens Wasserstoff eingeleitet. In dem Augenblick jedoch, in welchem der Strom eingeschaltet wurde, und der erste Funken übersprang, brachen die Stifte an der Elektrodenfassung ab. Ein einziges Mal konnte der Lichtbogen ca. $^1/_2$ Minute zwischen den Stiften übergehen, ehe dieselben absprangen. Während dieser Zeit sprühten von den Spitzen der Stifte winzig kleine Teilchen weg, die gerade eben zu glühen anfingen. Ein eigentliches Umschmelzen der Elektrodenspitzen war nicht zu bemerken. Der Grund, warum diese Versuche zu keinem positiven Resultat führten, liegt meiner Ansicht nach sowohl an dem Gehalt des Pulvers an Oxyd, welches die einzelnen Metallpartikelchen umgibt und ein Zusammenschmelzen derselben verhindert, als auch ganz besonders daran, dass den zur Verwendung kommenden Stiften nicht die genügende Härte gegeben werden konnte.

Reduktion von Berylloxyd mit Aluminium.

Bekanntlich gelingt es nicht, das Berylloxyd mit Aluminium zu reduzieren, da die Verbrennungswärme des Aluminiums geringer ist wie die des Berylliums. Nach einem Patent von Kühne[1]) soll es jedoch möglich sein, Metalloxyde, welche nach dem aluminotermischen Verfahren nicht reduzierbar sind, darunter auch Berylloxyd, zu reduzieren, wenn man den Reduktionsgemischen Chlorate oder Perchlorate zusetzt.

Ein Versuch wurde ausgeführt, welcher jedoch ergab, dass Aluminium, Berylloxyd nicht reduziert. Nach der Gleichung

$$3\ Be\ O + 2\ Al = Al_2O_3 + 3\ Be$$

wurden 75 g Berylloxyd mit 54 g pulverförmigen Aluminium innig gemischt, in einen hessischen Tiegel gefüllt, der in Sand eingebaut war, und die Mischung zur Entzündung gebracht. Als Zündmasse diente eine Mischung von 40 g Baryumsuperoxyd, 7 g Kaliumchlorat, 10 g Aluminium. Die Mischung brannte äusserst träge ab bis ungefähr zur Hälfte, der Rest trat überhaupt nicht in Reaktion. Nach dem Erkalten wurde der obere Teil des Tiegelinhaltes herausgenommen. Ein einheitlicher Regulus wurde nicht gefunden, wohl aber waren in die zusammengesinterte Schlacke zahlreiche kleine Metallkügelchen eingesprengt, welche sich als Aluminium erwiesen, während die Schlacke selbst ein Gemisch von Aluminiumoxyd mit unverändertem Berylloxyd darstellte.

Nach diesem Versuche wurde nach Angaben des Patentes von Kühne dem Reaktionsgemisch Kaliumchlorat zugesetzt. Nach der Gleichung

$$3\ Be\ O + 4\ Al + K\ Cl\ O_3 = 3\ Be + 2\ Al_2O_3 + K\ Cl$$

wurde eine Mischung von 75 g Berylloxyd, 108 g Aluminium und 123 g Kaliumchlorat abgebrannt. Das Abbrennen ging mit grosser Heftigkeit vor sich, so dass der grösste Teil des Tiegelinhaltes herausgeschleudert wurde. Die Schlacke war stark zusammengesintert, nicht geschmolzen und frei von Metall, dagegen sass am Boden des Tiegels ein Regulus von ca. 30 g. Die Analyse desselben gab 99,2 % Aluminium, 0,33 % Eisen.

[1]) Kühne Ch C 1907/1. 1474.

Beryllium konnte nicht nachgewiesen werden. Die Schlacke war ein Gemenge von Aluminiumoxyd, Berylloxyd und Chlorkalium. Weitere Versuche nach dieser Richtung hin anzustellen erschien aussichtslos. Denn selbst wenn man nach obigem Verfahren zu Berylliummetall kommen könnte, so wäre die Methode wegen der grossen Verluste, welche durch die Heftigkeit der Reaktion verursacht werden, unrationell, ausserdem aber würde das entstandene Beryllium infolge der sehr hohen Temperatur sofort wieder verbrennen.

Reduktion mit Zink.

Entsprechend der Gleichung

$$BeO + Zn = ZnO + Be$$

wurde im Gemisch von 50 g Berylloxyd und 130 g Zink abgebrannt. Wie zu erwarten war, war der Versuch vollständig ergebnislos. Der Zink verbrannte langsam, ohne mit Berylloxyd in Reaktion zu treten.

Reduktion von Berylloxyd mit Magnesium.

Krüss und Morath reduzierten Berylloxyd mit Magnesium in einem Porzellantiegel, welcher durch vorheriges Abbrennen von Magnesium mit einer Schicht Magnesia überzogen war. Sie erhielten ein Metall, welches sehr stark durch Silicium verunreinigt war. Anstelle des Porzellantiegels wurde ein solcher aus gebrannter Magnesia benutzt. 24 g Magnesium wurden mit 25 g Berylloxyd innig gemischt in den Tiegel gefüllt und mit einer Schicht Magnesium überdeckt. Nach dem Entzünden ging die Reaktion ohne äussere Wärmezufuhr unter starker Lichterscheinung vor sich. Nach dem Erkalten wurde das Produkt 48 Stunden mit 10%iger Chlorammonlösung ausgekocht, um Magnesium und Magnesiumoxyd zu entfernen. Der Rückstand hatte ein hellgraues Aussehen und die qualitative Analyse ergab: Magnesium, Magnesiumoxyd, Berylloxyd, Eisenoxyd. Ob sich tatsächlich Berylliummetall gebildet hatte, muss

infolge der Verunreinigungen dahingestellt bleiben. Jedenfalls eignet sich diese Methode nicht zur Gewinnung von Beryllium.

Nach diesen Versuchen, die sich als aussichtslos erwiesen, ging ich über zu den Versuchen, Beryllium auf dem Wege der Schmelzelektrolyse zu gewinnen. Für die Schmelzelektrolyse waren die einfachen Halogensalze des Berylliums von vornherein auszuschalten, da einmal ihre Herstellung in grösserem Masse mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, andrerseits sie den elektrischen Strom nach Angaben von Nilson und Peterson und von Lebeau nicht leiten sollen. In Betracht kamen jedoch die Halogendoppelsalze von Beryllium mit Kalium oder Natrium.

Elektrolyse von Kaliumberylliumfluorid.

Die Elektrolyse wurde genau nach den Angaben Lebeaus ausgeführt. In einem Nickeltiegel, welcher als negativer Pol diente, wurden ca. 100 g Kaliumberylliumfluorid mit einer Bunsenflamme eingeschmolzen, die positive Elektrode, bestehend aus einem Graphitstab von 0,5 cm Stärke, eingetaucht und bei einem Strom von 6—10 Ampère und 35—40 Volt $^3/_4$ Stunde lang elektrolisiert. Die Masse sollte sich nach Lebeau während der Elektrolyse ohne äussere Wärmezufuhr im Fluss halten. Sobald jedoch die Flamme unter dem Tiegel entfernt wurde, begann die Masse zu erstarren. Nach Verlauf von 45 Minuten wurde unterbrochen und der Tiegelinhalt mit Wasser ausgezogen. Während des Ganges der Elektrolyse sah man im Elektrolyten kleine Kügelchen aufsteigen, welche sich an der Oberfläche entzündeten und mit schwach violetter Flamme verbrannten. Sie bestanden offenbar aus Kalium. Wenn die Spannung erniedrigt wurde, trat die Flammenbildung stärker, bei Erhöhung der Spannung in geringerem Masse auf. Diese Erscheinung wurde darauf zurückgeführt, dass bei der Elektrolyse Kalium abgeschieden wurde, welches an die Oberfläche stieg und verbrannte. Beim Auswaschen des Tiegelinhalts hinterblieb ein schwarzes Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen metall-

glänzenden Schuppen bestand. Auf Zusatz von Schwefelsäure und Salzsäure war auch unter dem Mikroskop keine Gasentwickelung zu beobachten. Ich vermutete, dass es sich um Graphit handelte, der von der Elektrode in den Elektrolyten übergegangen war, eine Vermutung, welche durch eine Verbrennung bestätigt wurde. Das Produkt wurde noch längere Zeit mit Wasser ausgekocht, Beryllium konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Es wurden noch einige Versuche mit veränderten Stromstärken ausgeführt, ohne dass ein besseres Resultat erzielt wurde Der Nickeltiegel selbst war danach vollständig korrodiert.

Elektrolyse von Natriumberylliumchlorid und Ammonberylliumchlorid.

Nach Borchers[1]) erhält man gut leitende Salzgemische, wenn man die Lösung eines Berylliumhaloides unter Zusatz von Alkali-Erdalkali-Haloidsalzen oder Salmiak zur Trockne dampft. Zu diesem Zweck wurden 25 g Berylloxyd in Salzsäure gelöst und unter Zusatz von 59 g Kochsalz eingedampft. Ebenso wurde das Ammondoppelsalz hergestellt Beide Salze liessen sich leicht schmelzen und leiteten den Strom gut. Bei der Elektrolyse des Natriumberylliumchlorids traten ähnliche Erscheinungen auf wie beim Kaliumberylliumfluorid. Als negative Elektrode diente wieder ein Nickeltiegel, als positive Elektrode ein Graphitstab, welcher von einem porösen Tonzylinder umgeben war. Dieser Zylinder sollte verhüten, dass das sich entwickelnde Chlor mit dem Nickeltiegel in Berührung kam. Nach mehreren Versuchen war jedoch der Tiegel ebenfalls korrodiert. Die Versuche wurden bei Stromstärken bis zu 50 Ampère ausgeführt. Bei der Elektrolyse des Natriumsalzes bildete sich wieder Alkalimetall, welches an der Oberfläche verbrannte. Das Resultat war das gleiche wie beim Kaliumberylliumfluorid, Berylliummetall konnte nicht gefunden werden. Ebensowenig wurde bei der Elektrolyse des Ammoniumsalzes Beryllium erhalten.

---

[1]) Borchers. Elektrometallurgie 1908. 68.

Elektrolyse von Berylloxyd in Kryolith.

Da das Beryllium dem Aluminium in manchen Eigenschaften sehr ähnlich ist, sollte versucht werden, Beryllium in analoger Weise zu gewinnen wie Aluminium. Dieses wird bekanntlich dadurch gewonnen, dass man Aluminiumoxyd in Kryolith auflöst und elektrolysiert. Die dabei entwickelte Wärme genügt, um das ganze Bad im Fluss zu erhalten. Diese Darstellung sollte mit Beryllium versucht werden. Als Kathode diente ein Graphittiegel von 50 mm lichter Weite und 65 mm Höhe, welcher durch Ausbohren eines Graphitblockes hergestellt wurde Derselbe wurde auf eine Kohlenplatte aufgekittet und in feinkörnige Kohle eingebaut. Als Anode diente ein gehärteter Kohlenstab von 25 mm Stärke. Kryolith wurde mit 120 Volt eingeschmolzen und dann der Strom auf 15 Volt umgeschaltet. Die Anode wurde zunächst 1 cm vom Boden entfernt und elektrolysiert. Die Badspannung betrug 13—15 Volt, die Stromstärke 50—55 Ampère. Nun wurde Berylloxyd eingetragen. Während nun bei der Gewinnung von Aluminium durch Eintragen von Aluminiumoxyd in den geschmolzenen Kryolith die Badspannung sinkt, konnte auch bei reichlichem Eintragen von Berylloxyd keine Erniedrigung der Spannung herbeigeführt werden. Die Elektrolyse dauerte 1 Stunde. Die Masse, die so lange gleichmässigen Schmelzfluss zeigte, wurde schliesslich unter starker Erhöhung der Spannung teigig, worauf der Versuch abgebrochen wurde. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Tiegels eine gleichmässige graue Masse, in welcher geschmolzene Metallkügelchen verteilt waren. Am Boden des Tiegels fand sich ein grösserer Regulus von etwa 15 g vor. Der Tiegelinhalt wurde pulverisiert und geschlämmt. Schliesslich hinterblieb eine ganz geringe Menge von weissem und goldgelbem Aussehen.

0,2382 g der Metallkügelchen ergaben:

0,4473 g Al_2O_3 =	99,59 % Al
0,0082 g Fe_2O_3 =	0,25 % Fe

Die qualitative Analyse des geschlemmten Rückstandes ergab Aluminium, Eisen und etwas Kohlenstoff. Beryllium wurde nicht gefunden.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, nur wurde die Spannung auf 30 Volt erhöht. Die Stromstärke wurde zwischen 50 und 60 Ampère gehalten. Das Ergebnis war das gleiche wie vorher. Es fanden sich in der Schmelze wieder fein verteilte Kügelchen von weissem glänzendem metallischem Aussehen, welche sich als Aluminium erwiesen, verunreinigt durch etwas Eisen.

Um das Bad, welches nach etwa einer Stunde teigig wurde, länger im Fluss zu halten, wurde demselben etwas Flussspat zugesetzt und mehrere Elektrolysen ausgeführt, bei denen die Spannung zwischen 14 und 15 Volt und die Stromstärke 200—250 Ampère betrug. Die Versuche dauerten je 2 Stunden. Erhalten wurden kleine Metallkugeln bis zu 0,5 mm Durchmesser. Dieselben waren wiederum reines Aluminium.

Da die Versuche mit Kryolith nicht zu dem gewünschten Ergebnis führten, wurde durch Auflösung von berechneten Mengen Berylloxyd in Flusssäure und Eindampfen mit der nötigen Menge Fluornatrium eine Verbindung gewonnen, welche der Formel $BeFl_2 . 3NaFl$ entsprach, in ihrer Zusammensetzung also dem Kryolith ähnlich war. Mit derselben wurden ähnliche Elektrolysen wie mit Kryolith ausgeführt. Nach Muthmann und Hofer entsteht bei der Elektrolyse von Kryolith bei 50 Volt Aluminium. In analoger Weise wurde bei oben erwähnter Berylliumverbindung gearbeitet. Nach Beendigung des Versuches konnte kein Berylliummetall gefunden werden, obwohl das Salz den Strom leitete. Während des Versuches stiegen ab und zu Metallkügelchen empor, welche an der Oberfläche der Schmelze mit gelber Flamme verbrannten und offenbar Natrium waren.

Da die Elektrolyse dieses Berylliumsalzes allein zu keinem Metall führte bei den angewandten Stromverhältnissen, wurde unter Beibehaltung der Apparatur wie bei Berylloxyd und Kryolith Versuche ausgeführt, bei denen Berylloxyd in das Berylliumnatriumsalz eingetragen wurde. Das Salz wurde in den Kohlentiegel eingetragen und mit dem Lichtbogen eingeschmolzen. Darauf wurde bei einer Spannung von 60 Volt und einer Stromstärke von 200 Ampère elektrolisiert. Durch langsames Eintragen von Berylloxyd konnte die Spannung nicht

erniedrigt werden. Nach etwa einstündiger Dauer musste der Versuch, während welchem sich ab und zu wieder Alkalimetall bildete, unterbrochen werden, da die Masse wieder teigig wurde. Die Schmelze wurde nach dem Erkalten zerkleinert und geschlämmt. Es hinterblieb ein dunkelgraues Pulver, welches mit Salzsäure oder Schwefelsäure, weder in der Kälte noch in der Hitze Wasserstoff entwickelte. Metall war also offenbar nicht vorhanden. Erst nach langem Erhitzen löste sich das darin noch vorhandene Berylloxyd langsam auf und es hinterblieb ein kleiner Rest von schwarzem Pulver, welches Kohlenstoff war.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass durch Elektrolyse von Berylloxyd in Kryolith bei den angewandten Stromverhältnissen wohl Aluminium, aber weder Aluminiumberylliumlegierung noch gar Beryllium entsteht. Ebensowenig gibt die Elektrolyse von Berylloxyd in einer dem Kryolith ähnlichen Verbindung Berylliummetall.

Schmelzversuche in der Hochspannungsflamme.

Die Schmelzversuche, welche mit dem Weiss'schen Schmelzofen ausgeführt wurden, scheiterten an der geringen Leitfähigkeit und Haltbarkeit der Stifte. In der Wechselstromflamme ist ein Mittel gegeben, welches gestattet, Körper, die den elektrischen Strom nicht leiten, zum Schmelzen zu bringen. An und für sich kann ebensogut Gleichstrom zur Erzielung hoher Temperaturen verwendet werden. Da jedoch, wie im vorliegenden Falle, es sich um das Schmelzen eines Metalles handelt, wo bei Anwendung von Kohlenelektroden die Voraussetzungen zur Karbidbildung gegeben ist, ist die Verwendung des Wechselstromes dem Gleichstrom vorzuziehen. Der Strom wurde geliefert von einer Wechselstrommaschine (Siemens-Schuckert) von 4 Kilowatt, hundert Wechseln pro Sec. 43 Ampère maximale Leistung. Die höhere Spannung lieferte ein Öltransformator vom Umsetzungsverhältniss 93,2 . 5000. Als Regulator diente ein Widerstand von insgesamt 12 Ohm. Die

Schmelze wurde in einem Glaskolben von ca 300 ccm ausgeführt. Als Elektroden dienten zwei 5 mm dicke, mit Gewinde versehene Kupferdrähte, in welche 5 mm lange, 2 mm dicke Iridiumspitzen eingelassen waren. An dem Glaskolben waren auf beiden Seiten sowie oben und unten ca 2 cm breite Glasröhren angeschmolzen. Von der Seite wurden die Elektroden mit Korkstopfen luftdicht eingeführt. Die aus dem Apparat herausragenden Enden wurden mit Wasser gekühlt. Durch einen doppelt durchbohrten Kork wurde von unten ein Gaszuleitungsrohr sowie ein Objektträger eingeführt. Letzterer war ein kleiner, mit Asbest ausgefüllter Glastrichter, welcher auf einem mit Gewinde versehenen Kupferdraht befestigt war. Die Versuche mussten von vornherein in einem indifferenten Gas, in diesem Falle Wasserstoff, ausgeführt werden. Der Wasserstoff wurde aus Zink und Schwefelsäure 1 : 3,5 in einem besonders grossen Apparate hergestellt, so dass man bei einmaliger Füllung längere Zeit arbeiten konnte. Um den Wasserstoff von Verunreinigungen zu befreien, wurde er durch Bleiacetat, saures Kaliumpermanganat, konz. ammoniakalisches Silbernitrat, alkal. Pyrogallussäure geleitet und durch Schwefelsäure und mit Phosphorpentoxyd getrocknet.

Um dem Berylliumpräparat eine für die Versuche geignete Form zu geben, wurde es fein gerieben, mit absolutem Alkohol etwas angefeuchtet und in kleine Trichter gepresst. Der Alkohol wurde durch gelindes Erwärmen der Kegel im Wasserstoffstrom auf 150° entfernt. Die Polspitzen wurden ca 1 cm auseinandergezogen und der Kegel von Beryllium dazwischen gebracht. Nachdem die Luft durch einen kräftigen Strom von Wasserstoff entfernt worden war, wurde der Stromkreis geschlossen. Die Spitze des Kegels geriet in schwache Rotglut und sinterte stark zusammen. Ein Schmelzen war nicht zu beobachten. Dagegen war das Pulver stark zerstäubt und hatte sich an den Wandungen und Elektroden niedergeschlagen. Die primäre Stromstärke belief sich auf 20 Ampère und die Spannung auf 5 Volt. Dass das Pulver so schnell zerstäubte, deutet darauf hin, dass die Kegelform infolge der geringen Härte der Kegel ungünstig war. Man griff daher zurük auf die bei den früheren

Versuchen nicht gebrauchten Stifte, welche im Verhältnis zu den Kegeln doch eine bedeutende grössere Härte besassen. Dieselben wurden mit Hilfe eines Platindrahtes von oben in den Koben zwischen die Elektroden eingeführt. An den Ecken und Kanten der Stifte liess sich nach kurzem Erhitzen im Lichtbogen ein geringes Umschmelzen bemerken. Der Versuch wurde unterbrochen und die untere Spitze des Stiftes entfernt. Es zeigte sich, dass das untere Ende nur äusserlich zusammengeschmolzen war, im Innern war keine zusammengeschmolzene Masse zu beobachten. Offenbar war die Temperatur zu niedrig und die Dauer des Erhitzens zu kurz. Es wurde daher derselbe Stift bei 30 Ampère und 20 Volt eine halbe Stunde lang im Lichtbogen belassen. Die Spitze kam langsam ins Glühen und schmolz langsam, und gleichzeitig zerstäubte ein grosser Teil des Stiftes und setzte sich als lockeres Pulver an den Kolbenwandungen ab. Schliesslich wurde der Stift herausgenommen. Die Spitze hatte ein graues nicht metallisches Aussehen und war umgeschmolzen. Die Zerstäubung war von der Spitze ausgegangen, indem die stark erhitzten Partikelchen losgerissen und weggeschleudert wurden. Das Zusammenschmelzen der Spitze war nur oberflächlich, im Inneren war noch alles ungeschmolzen. Das fein zerstäubte Pulver wurde auf Wasserstoff untersucht, da die Entstehung einer Wasserstoffverbindung des Berylliums vermutet werden konnte. Es konnte jedoch kein Wasserstoff nachgewiesen werden. Unter dem Miskroskop zeigten sich sowohl in dem zerstäubten Pulver als auch in der pulverisierten ungeschmolzenen Spitze einzelne kleine glänzende metallisch aussehende Flitter. Dieselben wurden herauspräpariert und unter dem Miskroskop untersucht. Salpetersäure griff sehr schwach, Salzsäure etwas stärker an. Es konnte jedoch weder auf Eisen noch auf Beryllium eine Reaktion erhalten werden. Eine Analyse konnte wegen der äusserst geringen Menge nicht ausgeführt werden.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Untersuchungen führten zu folgendem Ergebnis:

Durch Reduktion von Kaliumberylliumfluorid mit Natrium konnte Beryllium als Pulver gewonnen werden. Dasselbe enthält ausser Eisen noch Berylloxyd. Der Metallgehalt konnte bis 95% erhöht werden. Krystallinisches Beryllium entstand dabei nicht.

Die Schmelzversuche im elektrischen Ofen nach Weiss verliefen infolge der geringen Haltbarkeit der Stifte und der Verunreinigung des Metalles ergebnislos.

Nach dem aluminothermischen Verfahren lässt sich Beryllium nicht gewinnen, weil seine Verbrennungswärme grösser ist als die des Aluminiums.

Die Elektrolyse von Kaliumberylliumfluorid ergab mit der angewandten Apparatur und den angewandten Stromverhältnissen kein Beryllium. Die Elektrolyse von Berylloxyd in Kryolith ergab kein Beryllium oder Berylliumaluminiumlegierung, sondern reines Aluminium.

Die Schmelzversuche des amorphen Berylliums in der Wechselstromflamme führten bisher nicht zu geschmolzenem Beryllium. Jedoch ist dieser Weg unter Zuhilfenahme von Vakuum und stärkerem Strom als bisher angewendet, vielleicht nicht ganz aussichtslos.